

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-313739

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月21日

C 07 C 13/19

B 01 J 29/08

C 07 C 1/24

6692-4H

Z-6750-4G

6692-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 ビニルシクロヘキサンの製造方法

⑰ 特 願 昭62-149177

⑱ 出 願 昭62(1987)6月17日

⑲ 発 明 者 石 田 浩 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 高 松 義 和 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑲ 代 理 人 弁理士 清 水 猛

明 細 書

1 発明の名称

ビニルシクロヘキサンの製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 1-シクロヘキシルエタノールを脱水してビニルシクロヘキサンを製造する際に、触媒としてカチオンがアルカリ金属であり、かつ、その中の10%以上がセシウムおよび/またはルビジウムであるフォージャサイト型ゼオライトを用いることを特徴とするビニルシクロヘキサンの製造方法。

(2) フォージャサイト型ゼオライトがX型ゼオライトである特許請求の範囲第1項記載のビニルシクロヘキサンの製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐熱性ポリマー原料やポリオレフィン用モノマーとして有用なビニルシクロヘキサンの製造法に関するものである。

(従来の技術)

1-シクロヘキシルエタノールの脱水によるビニルシクロヘキサンの製造法に関しては、Zh Prikl Khim., 39(12), 2766(1966) .. Zh Prikl Khim., 45(2), 390(1972) .. Neftekhimiya, 9(1), 56(1969) .. Neftekhimiya, 9(5), 753(1969)等にて、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 ThO_2 を触媒に用いる例が報告されている。また、特開昭60-158121号には、触媒として ZrO_2 を用いる例が報告されている。

(発明が解決しようとする問題点)

前記の Al_2O_3 、 Cr_2O_3 を触媒として用いる系は、ビニルシクロヘキサンの選択率が低く実用的ではない。また、 ThO_2 は放射性物質であるため、安全上使用することは困難である。一方、 ZrO_2 を触媒として使用する系は、比較的选择率が高く優れた触媒であると考えられるが、本発明者らの検討によれば、触媒の前処理としての焼成条件によつて選択性が大きく変り、再現性を得ることが難しく、

また、長時間の運転で炭素質の析出によつて劣化した触媒を空气中で焼成して再生した際に、活性、選択性が大きく変化するという問題があることが分つた。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記のような問題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、触媒としてカチオンがアルカリ金属であり、かつ、その中の10%以上がセシウムおよび／またはルビジウムであるフオージャサイト型ゼオライトを用いることによつて、ビニルシクロヘキサンを高選択率、かつ、再現性よく製造でき、しかも、触媒再生にも問題がないことを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、1-シクロヘキシルエタノールを脱水してビニルシクロヘキサンを製造する際に、触媒としてセシウムおよび／またはルビジウムを含むフオージャサイト型ゼオライトを用いることを特徴とするビニルシクロヘキサンの製造法である。

- 3 -

するため、カルボニウムイオンの安定性から、末端オレフィンであるビニルシクロヘキサンよりも内部オレフィンであるエチルシクロヘキセンの方が生成し易い。一方、塩基性触媒の場合、カルボニウム機構で進行するため、酸性触媒とは逆の傾向になる。

さらに、本発明におけるフオージャサイトは、セシウムおよび／またはルビジウムをアルカリ金属カチオンの10%以上含む必要がある。なぜ、セシウムおよび／またはルビジウムを含むと選択性が高いのかは明らかでないが、これらのカチオンを含むフオージャサイトが塩基性が強くなることに基因するものと考えられる。

また、フオージャサイトの中でもX型がより好ましい。Y型に比べてX型がより高い選択性を示す理由も明らかでないが、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低いX型の方が塩基性が強くなるためと考えられる。

このようなセシウムおよび／またはルビジウムを含むフオージャサイトは、通常のイオン交換法によつて得ることができる。

- 5 -

本発明に用いられるフオージャサイトとは、一般にゼオライトと呼ばれる結晶性アルミノシリケートの中のある特定結晶構造を持つものである。このフオージャサイトは、酸素12員環を入口とする三次元の細孔を有する。フオージャサイトの結晶格子を形成する SiO_2 と Al_2O_3 のモル比は、一般に2.5~6であり、この $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比によつて、X型とY型に分類される。X型は、一般に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が2.5~4、Y型は4~6である。

本発明に用いられるフオージャサイトは、カチオンがアルカリ金属であり、かつ、その中の10%以上がセシウムおよび／またはルビジウムである必要がある。このようにカチオンがアルカリ金属である必要がある理由は、アルカリ金属以外のカチオンを含むフオージャサイトは、吸着水とカチオンの相互作用によりプロトン酸点を発現し、このプロトン酸点がビニルシクロヘキサンの選択性を著しく低下させるためである。さらに詳しく説明すると、1-シクロヘキシルエタノールの脱水反応は、酸性触媒でも塩基性触媒でも起るが、酸性触媒の場合、カルボニウムイオン機構で進行

- 4 -

本発明における反応温度は200~600℃の範囲、好ましくは250~500℃の範囲、さらに好ましくは300~450℃の範囲である。また、反応圧力に関しては特に制限はないが、通常、常圧ないし若干の加圧下で実施される。

本発明における反応形式は特に制限はないが、通常は固定床または流動床等の気相流通反応方式で行うのが好ましい。また、その際の原料の1-シクロヘキシルエタノールの供給は、単独または適当な不活性ガスで希釈して行なわれる。

(発明の効果)

本発明の触媒を用いると高選択率で、かつ、再現性よく1-シクロヘキシルエタノールの脱水によりビニルシクロヘキサンを得ることができる。また、本発明の触媒を用いると、活性が低下した触媒を空气中で焼成することによつて、活性、選択性を完全に回復させることができる。これらの点は、工業的に実施する上で非常に有利である。

- 6 -

(実施例)

実施例 1

Na-X型ゼオライト(西尾化学工業製13X、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$)を10重量% CsCl水溶液中で、室温で1日イオン交換を行い、戸過水洗後、120℃で4時間乾燥してCs-Na-X型ゼオライトを得た。戸液のICP分析(プラズマ発光分析)より、Csの交換率は40%であつた。

このCs-Na-X型ゼオライトを用いて、固定床流通反応装置により、以下の条件で1-シクロヘキシルエタノールの脱水反応を行つた。

N_2 /1-シクロヘキシルエタノール = 3、

WHSV = 1.0 hr⁻¹、反応温度: 350℃、圧力: 常圧

結果を表1に示す。

表 1

反応時間 (hr)	転化率 (%)	選 択 率 (%)			
		ビニルシクロ ヘキサン	エチルシクロ ヘキセン	メチルシクロ ヘキシルケトン	その他
2	98	65	30	2	3
50	90	66	28	3	3
100	85	66	28	2	4
200	80	66	27	3	4

実施例 2

実施例1で200時間反応に使用した触媒を、400℃で4時間空気中で焼成して再生した後、実施例と同じ条件で反応を行つた。

結果を表2に示す。

表 2

反応時間 (hr)	転化率 (%)	選 択 率 (%)			
		ビニルシクロ ヘキサン	エチルシクロ ヘキセン	メチルシクロ ヘキシルケトン	その他
2	98	65	29	3	3
50	91	66	29	2	3

- 7 -

- 8 -

実施例 3

Na-Y型ゼオライト(リンデモレキュラーシブ SK-40)を10重量% CsCl水溶液中で、室温でイオン交換して戸過洗浄後、120℃で4時間乾燥してCs-Na-Y型ゼオライトを得た。Csのイオン交換率は60%であつた。

このCs-Na-Y型ゼオライトを触媒に用いて、以下の反応条件で反応を行つた。

反応開始後2時間の結果を、表3に示す。

表 3

WHSV (hr ⁻¹)	反応 温度 (℃)	転化率 (%)	選 択 率 (%)			
			ビニルシクロ ヘキサン	エチルシクロ ヘキセン	メチルシクロ ヘキシルケトン	その他
2.0	360	95	50	47	2	1
1.0	300	80	52	45	2	1
1.0	250	50	53	45	1	1

実施例 4

各種触媒の活性、選択性を以下の条件で調べた。

N_2 /1-シクロヘキシルエタノール = 3、WHSV = 1.0 hr⁻¹、反応温度: 300℃、圧力: 常圧。

結果を表4に示す。

表 4

触 媒	CsまたはRb 交換率 (%)	転化率 (%)	選 択 率 (%)			
			ビニルシクロ ヘキサン	エチルシクロ ヘキセン	メチルシクロ ヘキシルケトン	その他
Rb-Na-X	45	90	45	50	2	3
Rb-Na-Y	70	100	40	55	2	3
Cs-Na-X	50	80	70	29	1	0
Cs-Li-X	45	100	45	52	2	1
Cs-K-X	40	80	67	31	1	1
Cs-Na-Y	80	100	48	50	1	1

代理人 清水



- 9 -

- 10 -